

Process for the obtention of urea fertiliser granulates containing dicyandiamide

Publication number: DE19744404

Publication date: 1999-04-15

Inventor: LANGE HEINZ (DE); WACHSMUTH HANS-JOACHIM (DE); KRISTOF WOLFGANG DR (DE); ELBE WERNER (DE)

Applicant: PIESTERITZ STICKSTOFF (DE)

Classification:




- international: C05C7/00; C05C9/00; C05C7/00; C05C9/00; (IPC1-7): C05C9/00; C05C7/02

- european: C05C7/00; C05C9/00

Application number: DE19971044404 19971008

Priority number(s): DE19971044404 19971008

Also published as:

 EP0908430 (A2)
 EP0908430 (A3)
 EP0908430 (B1)

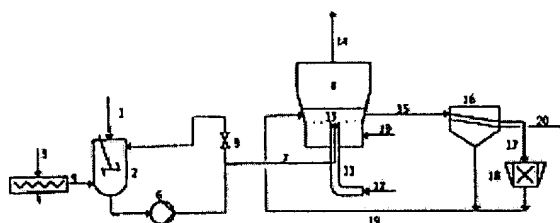
[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE19744404

Abstract of corresponding document: **EP0908430**

Production of dicyandiamide-containing urea fertilizer granulates comprises introducing dicyandiamide into a urea melt having a low water and biuret content, mixing the melt obtained, granulating the resulting dicyandiamide-containing urea melt with dicyandiamide-containing urea particles in a fluidised bed granulator and separating the granulates formed. Production of dicyandiamide-containing urea fertilizer granulates comprises: (a) introducing 3-10 wt.% of dicyandiamide into a urea melt having a low water and biuret content; (b) turbulently mixing the melt obtained; (c) spraying the resulting dicyandiamide-containing urea melt at 120-140 degrees C on to finely divided dicyandiamide-containing urea particles in a fluidised bed granulator using a single jet nozzle; and (d) separating the granulates formed in the fluidised bed at 70-90 degrees C.

FIGURE 1



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 44 404 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 05 C 9/00
C 05 C 7/02

②① Aktenzeichen: 197 44 404.0
②② Anmeldetag: 8. 10. 97
④③ Offenlegungstag: 15. 4. 99

DE 197 44 404 A 1

⑦① Anmelder:

SKW Stickstoffwerke Piesteritz GmbH, 06886
Lutherstadt Wittenberg, DE

⑦② Erfinder:

Lange, Heinz, 06886 Lutherstadt Wittenberg, DE;
Wachsmuth, Hans-Joachim, 06886 Lutherstadt
Wittenberg, DE; Kristof, Wolfgang, Dr., 06886
Lutherstadt Wittenberg, DE; Elbe, Werner, 06901
Kemberg, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:

DE 27 14 601 A1
DD 1 59 988
EP 00 19 881 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Dicyandiamid enthaltenden Harnstoff-Düngemittel-Granulaten

⑤⑦ Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Dicyandiamid enthaltenden Harnstoff-Düngemittel-Granulaten beschrieben, wobei man

a) in eine wasser- und biuretarme Harnstoffschmelze 3 bis 10 Gew.-% Dicyandiamid bezogen auf das Gewicht der Harnstoffschmelze einbringt und diese Schmelze turbulent vermischt sowie

b) anschließend die Dicyandiamid-haltige Harnstoffschmelze mit einer Temperatur von 120 bis 140°C in einem Wirbelbett-Granulator auf feinteilige Dicyandiamid-haltige Harnstoff-Partikel mit Hilfe einer Einstoff-Düse aufsprüht und die im Wirbelbett bei einer Temperatur von 70 bis 90°C gebildeten Granulate abtrennt.

Auf diese Weise lassen sich mit einem geringen technischen und energetischen Aufwand homogene Dicyandiamid-haltige Harnstoff-Granulate mit einer hohen nitrifikationshemmenden Wirkung und ausgezeichneten Festigkeits- und Lagereigenschaften herstellen.

DE 197 44 404 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dicyandiamid enthaltenden Harnstoff-Düngemittel-Granulaten in einem Wirbelbett-Granulator.

Es ist allgemein bekannt, daß Stickstoff-Düngemittel aus Amid- und/oder Ammonium-Verbindungen nach dem Düngen im Boden biochemisch in Nitrat umgewandelt und von den Pflanzen überwiegend in dieser Form als Nährstoff aufgenommen werden. Nachteilig ist hierbei, daß dies in der Regel mit Stickstoffverlusten verbunden ist, da die Bildung des Nitrats deutlich schneller verläuft als dessen Aufnahme durch die Pflanzen. Seit Jahren werden deshalb Möglichkeiten beschrieben, durch sog. Nitrifikationsinhibitoren diesen Prozeß der Pflanzenphysiologie anzupassen. Eine Möglichkeit besteht in der Zugabe von Dicyandiamid als Nitrifikationsinhibitor zum Dünger, an deren technologischer Umsetzung auch für den weltweit am meisten eingesetzte Stickstoffdünger Harnstoff seit Jahren gearbeitet wird.

Gemäß der DE-OS 33 37 905 werden granuliert Stickstoffdüngemittel mit einer Korngröße von 3 bis 16 mm, vorzugsweise 6 bis 10 mm, und einem Dicyandiamid-Gehalt von 1 bis 30 Gew.-% beschrieben und dabei nachgewiesen, daß die Stickstoff-hemmende Wirkung mit zunehmender Teilchengröße bis 8 mm ansteigt. Genaue Angaben über die Herstellung der entsprechenden Granulate sind dieser Offenlegungsschrift nicht zu entnehmen.

Aus der EP-A 19 881 sind Harnstoffkörner mit verbesserten anwendungstechnischen Eigenschaften und einem Gehalt von 0,1 bis 3,5 Gew.-% Dicyandiamid bekannt, die durch Prillieren einer Dicyandiamidhaltigen Harnstoffschmelze hergestellt werden. Die Zugabe von Dicyandiamid führt dabei zu einer erhöhten Festigkeit, Bruchunempfindlichkeit und besseren Fließfähigkeit der Harnstoffprills. Aufgrund der durch den Prillprozeß bedingten geringen Teilchengröße von üblicherweise 1,5 bis 2,0 mm und des geringen Dicyandiamid-Gehaltes von maximal 3,5 Gew.-% ist die Nitrifikationswirkung derartiger Prills nicht optimal.

Schließlich wird in der DD 159988 ein Verfahren zur Granulierung von Harnstoff-Dicyandiamid-Düngern beschrieben, wobei das Dicyandiamid in Mengen von 5 bis 50 Gew.-% Dicyandiamid-N in einer wäßrigen Harnstofflösung bei Temperaturen von 50 bis 95 °C gelöst und anschließend in einer Wirbelschicht granuliert wird. Besonders nachteilig ist dabei die Tatsache, daß das Wasser, welches durch die Harnstofflösung in die Granulationsflüssigkeit eingebracht wurde, technisch und energetisch sehr aufwendig während des Granulationsprozesses in der Wirbelschicht wieder verdampft werden muß. Die Wasserverdampfung erfordert hierbei hohe Verweilzeiten im Wirbelbett und Granulationstemperaturen von > 100°C. Hohe Verweilzeiten und Temperaturen führen beim Harnstoff jedoch bekanntermaßen zur Biuret-Bildung, welches als Pflanzengift wirkt und somit unerwünscht ist. Außerdem kommt es bei diesen sehr hohen Granulationstemperaturen auch beim Dicyandiamid zu nicht unerheblichen Zersetzungsverlusten. Um überhaupt nennenswerte Wassermengen dabei verdampfen zu können, müssen die Tröpfchen der Granulationslösung auf < 100 µm mit Hilfe von Zweistoff-Düsen zerstäubt werden. Damit erstarrten viele Schmelzetropfen, bevor sie auf die Granulatteilchen auftreffen, so daß sie mit der Luft als Staub aus dem Granulationsprozeß ausgetragen werden. Aus diesen Grund können derartige Verfahren nur unter Zuhilfenahme von Granulationsadditiven betrieben werden, die als Kristallisationsverzögerer fungieren.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Dicyandiamid enthaltenden Harnstoff-Düngemittel-Granulaten zu entwickeln,

welches die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist, sondern mit geringem technischen Aufwand die Herstellung von homogenen Dicyandiamidhaltigen Harnstoff-Düngemittel-Granulaten bei geringen Dicyandiamid-Verlusten ermöglicht, die einen niedrigen Biuret-Gehalt und eine hohe nitrifikationshemmende Wirkung aufweisen und gleichzeitig ausgezeichnete Festigkeits- und Lagereigenschaften besitzen.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man

- a) in eine Wasser- und Biuret-arme Harnstoffschmelze 3 bis 10 Gew.-% Dicyandiamid bezogen auf das Gewicht der Harnstoffschmelze einbringt und diese Schmelze turbulent vermischt sowie
- b) anschließend die Dicyandiamid-haltige Harnstoffschmelze mit einer Temperatur von 120 bis 140°C in einem Wirbelbett-Granulator auf feinteilige Dicyandiamid-haltige Harnstoff-Partikel mit Hilfe einer Einstoff-Düse aufsprüht und die im Wirbelbett bei einer Temperatur von 70 bis 90°C gebildeten Granulate abtrennt.

Hierbei wurde überraschenderweise gefunden, daß bei der Zugabe des Dicyandiamids zu der Wasser- und Biuret-armen Harnstoffschmelze die Temperaturabsenkung durch die negative Lösungswärme des Dicyandiamids mit einer Absenkung des Erstarrungspunktes der Harnstoffschmelze einhergeht, so daß sich das Dicyandiamid sehr rasch, d. h. in der Regel in weniger als 60 Sekunden, löst.

Ebenfalls nicht vorhersehbar war der Effekt, daß das Dicyandiamid während der Granulierung als extremer Kristallisationsverzögerer wirkt und den Erstarrungspunkt im Wirbelbett auf unter 100°C absenkt, so daß die Granulierung bei optimalen Temperaturen stattfinden kann.

Das Verfahren entsprechend der vorliegenden Erfindung umfaßt mindestens die beiden Stufen a) und b). In der ersten Stufe a) werden in eine Wasser- und Biuret-arme Harnstoffschmelze 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 8 Gew.-%, Dicyandiamid bezogen auf das Gewicht der Harnstoffschmelze eingebracht. Die Harnstoffschmelze sollte hierbei vorzugsweise einen Wassergehalt von < 0,5 Gew.-% und einen Biuret-Gehalt von ebenfalls < 0,5 Gew.-% aufweisen. Die Verwendung dieser Wasser- und Biuret-armen Harnstoffschmelzen ermöglicht den Einsatz von Einstoff-Düsen für die Wirbelbett-Granulation entsprechend Stufe b).

Es ist hierbei als erfindungswesentlich anzusehen, daß nach dem Einbringen des Dicyandiamids in die Harnstoffschmelze diese turbulent vermischt wird, wobei diese turbulente Vermischung mit den üblichen Apparaturen bspw. in Form von Mischern oder Dispergatoren und nach bekannten Methoden während einer bevorzugten Zeitdauer von 10 bis 120 Sekunden erfolgen kann.

Im Anschluß daran wird entsprechend der Granulationsstufe b) die Dicyandiamid-haltige Harnstoffschmelze mit einer Temperatur von 120 bis 140°C, vorzugsweise 125 bis 135°C, in einem Wirbelbett-Granulator auf feinteilige Dicyandiamid-haltige Harnstoff-Partikel, die eine bevorzugte mittlere Teilchengröße von 0,1 bis 2,5 mm (mittels Siebanalyse ermittelt) aufweisen, mit Hilfe einer Einstoff-Düse aufgesprüht. Durch die extreme kristallisationsverzögernde Wirkung des Dicyandiamids bleiben die Schmelzetropfen mit einem bevorzugten mittleren Durchmesser von 250 bis 500 µm lange flüssig und haben eine hohe statistische Wahrscheinlichkeit, in flüssiger Form auf die feinteiligen Dicyandiamidhaltigen Harnstoff-Partikel zu treffen und diese zu beschichten, so daß die Staubbildung und die Agglomerationsrate während der Granulierung auf ein Minimum reduziert

ziert werden kann.

Aufgrund dieser Kristallisationsverzögernden Wirkung des Dicyandiamids ist es möglich, die Granulierung im Wirbelbett bei einer Temperatur von 70 bis 90°C durchzuführen. Hierbei wird die zur Erzeugung des Wirbelbettes erforderliche Luft so temperiert, daß die Temperatur im Wirbelbett sich auf den gewünschten Wert einstellt. Aufgrund dieser relativ niedrigen Wirbelbett-Temperaturen ist eine schonende Granulierung mit geringer Biuret-Bildung sowie Dicyandiamid-Zersetzung möglich.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die Granulationsstufe in der Form durchgeführt, daß das Wirbelbett während der Granulierung mit Hilfe eines Sprudelluft-Stromes im Bereich der Eindüsungsstelle aufgelockert wird. Dieser Auflockerungseffekt wird vorzugsweise dadurch erreicht, daß die Schmelzedüsen von dem Sprudelluft-Strom umhüllt werden.

Im Anschluß an die Granulierung werden die gebildeten Dicyandiamidhaltigen Harnstoff-Granulate aus dem Wirbelbett-Granulator entfernt und gemäß einer bevorzugten Ausführungsform mit den üblichen Vorrichtungen in drei Kornfraktionen aufgetrennt, und zwar in das Feinkorn mit einer Teilchengröße < 1,6 mm, das Gutkorn mit einer Teilchengröße von 1,6 bis 5,0 mm sowie das Grobkorn mit einer Teilchengröße > 5 mm. Bei dieser bevorzugten Verfahrensvariante wird das Feinkorn und/oder das auf eine bevorzugte mittlere Teilchengröße von 1,0 bis 2,0 mm (mittels Siebanalyse ermittelt) zerkleinerte Grobkorn in den Wirbelbett-Granulator gemäß Stufe b) recycliciert. Das Gutkorn kann nach der Abkühlung ohne weitere Aufarbeitung als verkaufsfähiges Produkt in den Handel gelangen.

Der in der Granulationsstufe b) entstehende Staub wird vorzugsweise einer Trocken- oder Naßabscheidung unterworfen und die dabei gebildete Dicyandiamid-haltigen Harnstoffpartikel oder -lösungen können ohne weiteres wiederverwertet werden, indem man diese (ggf. nach einer weitgehenden Entfernung von Wasser) in die Harnstoffschmelze zurückführt.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich homogene Dicyandiamid-haltige Harnstoff-Granulate mit einer hohen nitrifikationshemmenden Wirkung und ausgezeichneten Festigkeits- und Lagereigenschaften herstellen, wobei dieses Verfahren wegen seines geringen technischen und energetischen Aufwandes besonders gut für den technischen Einsatz geeignet ist.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

Beispiel 1

Die Verfahrensvariante gemäß Beispiel 1 entspricht dem in **Abb. 1** dargestellten Verfahren.

975 kg/h Harnstoffschmelze, die 0,4 Gew.-% Biuret und 0,2 Gew.-% Wasser enthält, gelangen über Rohrleitung 1 mit einer Temperatur von 140°C in den Vorlagebehälter 2, wo 51,5 kg/h kristallines Dicyandiamid zugemischt werden. Das Dicyandiamid gelangt über Leitung 3 in die Dosierschnecke 4 und von dort über Leitung 5 in den Vorlagebehälter 2. Aus dem Vorlagebehälter 2 wird mittels Pumpe 6 die Harnstoffschmelze über Rohrleitung 7 in den Granulator 8 zu 50 Gew.-% auf feinteilige Dicyandiamid-haltige Harnstoff-Partikel mit einer mittleren Teilchengröße von 1,5 mm gespritzt. Über das Druckregelventil 9 wird der Spritzdruck auf 10 bar eingestellt und 50 Gew.-% der Harnstoffschmelze in den Vorlagebehälter 2 rezirkuliert.

Das in den Vorlagebehälter 2 dosierte Dicyandiamid löst sich infolge der Turbulenz in 50 Sekunden, wobei die Temperatur der Harnstoffschmelze auf 132°C sinkt. Die Granu-

lation erfolgt in einem herkömmlichen Wirbelbett-Granulator, wobei das Wirbelbett durch Bodenluft 10 gebildet wird, die durch eine perforierte Platte gelangt. Eingespritzt wird mittels einer Einstoff-Düse 11 in einen Bereich, wo durch Sprudelluft über Leitung 12 das Wirbelbett aufgelockert ist. Die Granulationstemperatur beträgt 79°C. 25 kg/h Staub aus dem Wirbelbett 13 werden über den Abscheider des Granulators 8 über Kanal 14 in einen Naßabscheider (nicht dargestellt) gegeben. Die entstehende Harnstoff-Lösung wird in den Harnstoff-Prozeß zurückgeführt.

Das aus dem Granulator 8 mit 79 °C austretende Granulat geht über Rohrleitung 15 zum Sieb 16, wo es in drei Fraktionen getrennt wird. Grobkorn (> 5 mm) wird über Kanal 17 der Mühle 18 zugeführt und dort auf eine mittlere Korngröße von 1,5 mm zerkleinert. Das Feinkorn (< 2 mm) wird zusammen mit dem zerkleinerten Grobkorn über Leitung 19 in das Wirbelbett 13 recycliciert, wo es durch aufgespritzte Schmelze vergrößert wird. 1000 kg/h Gutkorn werden über Leitung 20 ausgeschleust. Das Dicyandiamid-haltige Harnstoff-Granulat hat einen mittleren Durchmesser von 3,5 mm, eine statische Härte von 50 N, einen Wassergehalt von 0,1 Gew.-%, einen Biuretgehalt von 0,60 Gew.-% und einen Dicyandiamid-Gehalt von 5 Gew.-%.

Beispiel 2

Die Verfahrensvariante gemäß Beispiel 2 entspricht dem in **Abb. 1** dargestellten Verfahren.

50,5 kg/h kristallines Dicyandiamid wird bei einer Temperatur von 134°C mit 955 kg/h Harnstoffschmelze, die 0,2 Gew.-% Biuret und 0,2 Gew.-% Wasser enthält, im Vorlagebehälter 2 mit Hilfe eines Dispergators in 30 Sekunden gelöst. Aus dem Vorlagebehälter 2 wird mittels Pumpe 6 die Harnstoffschmelze in den Granulator 8 zu 60 Gew.-% auf feinteilige Dicyandiamid-haltige Harnstoffpartikel mit einer mittleren Teilchengröße von 1,3 mm gespritzt. 40 Gew.-% der Harnstoffschmelze rezirkulieren über ein Druckregelventil in den Vorlagebehälter 2, das den Spritzdruck auf 9 bar einstellt.

Die Granulierung erfolgt im Wirbelbettgranulator 8 bei einer Betthöhe von 300 mm, wobei das Bett durch Bodenluft 10, die mit einer Geschwindigkeit von 2 m/s durch eine perforierte Platte strömt, gebildet wird. Die Dicyandiamid-haltige Schmelze wird mittels Einstoff-Düse 11 in einem Bereich verspritzt, wo das Wirbelbett örtlich durch Sprudelluft über Leitung 12 zusätzlich aufgelockert ist. Sprudelluft und Wirbelluft werden mittels Heizregister so temperiert, daß die Granulationstemperatur 80°C beträgt. 30 kg/h Staub werden über Leitung 14 in einem Zyklon (nicht dargestellt) zugeführt, 25 kg/h davon abgeschieden, danach in den Vorlagebehälter 2 rezirkuliert und dort gelöst. Das aus dem Granulator 8 mit 80°C austretende Granulat wird analog Beispiel 1 weiterbehandelt.

1000 kg/h Gutkorn werden über Leitung 20 ausgeschleust. Das Dicyandiamid-haltige Harnstoff-Granulat hat einen mittleren Durchmesser von 3,4 mm, eine Härte von 45 N, einen Wassergehalt von 0,2 Gew.-%, einen Biuretgehalt von 0,45 Gew.-% und einen Dicyandiamid-Gehalt von 5 Gew.-%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Dicyandiamid enthaltenden Harnstoff-Düngemittel-Granulaten, **dadurch gekennzeichnet**, daß man

a) in eine Wasser- und Biuret-arme Harnstoffschmelze 3 bis 10 Gew.-% Dicyandiamid bezogen auf das Gewicht der Harnstoffschmelze einbringt

und diese Schmelze turbulent vermischt sowie

- b) anschließend die Dicyandiamid-haltige Harnstoffschmelze mit einer Temperatur von 120 bis 140°C in einem Wirbelbett-Granulator auf feinteilige Dicyandiamid-haltige Harnstoff-Partikel mit Hilfe einer Einstoff-Düse aufsprüht und die im Wirbelbett bei einer Temperatur von 70 bis 90°C gebildeten Granulate abtrennt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt der Harnstoffschmelze < 0,5 Gew.-% beträgt.
 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Harnstoffschmelze einen Biuretgehalt < 0,5 Gew.-% besitzt.
 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man in Stufe a) Dicyandiamid in einer Menge von 4 bis 8 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Harnstoffschmelze einbringt.
 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die turbulente Vermischung der Dicyandiamid-haltigen Harnstoffschmelze während einer Zeitdauer von 10 bis 120 Sekunden erfolgt.
 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die feinteiligen Dicyandiamid-haltigen Harnstoff-Partikel eine mittlere Teilchengröße von 0,1 bis 3,0 mm aufweisen.
 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dicyandiamid-haltige Harnstoffschmelze mit einer mittleren Tropfengröße von 250 bis 500 µm in das Wirbelbett eindüst.
 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirbelbett während der Granulierung mit Hilfe eines Sprudelluft-Stromes im Bereich der Eindüsungsstelle aufgelockert wird.
 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicyandiamid-haltige Harnstoffschmelze in der Einstoff-Düse von dem Sprudelluft-Strom umhüllt wird.
 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die in der Stufe b) gebildeten Granulate nach deren Entfernung aus der Wirbelschicht in drei Fraktionen bestehend aus Feinkorn (< 1,6 mm), Gutkorn (1,6 bis 5,0 mm) und Grobkorn (> 5 mm) auftrennt und das Feinkorn sowie das zerkleinerte Grobkorn in das Wirbelbett des Granulators zurückführt.
 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Grobkorn auf eine mittlere Teilchengröße von 1,0 bis 2,0 mm zerkleinert wird.
 12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man den bei der Granulation gebildeten Staub abscheidet und ggf. wiederverwertet.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

55

60

65

- Leerseite -

Abbildung 1

